

10 / 522174

24 JAN 2005

PCT/JP 03/09743

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

31.07.03

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 7月31日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-224126  
[ST. 10/C]: [JP2002-224126]

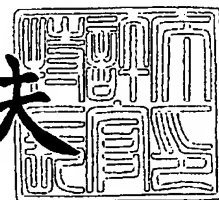
出 願 人  
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所  
ファインセラミックス技術研究組合

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3072705

Best Available Copy

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 230N02096  
 【提出日】 平成14年 7月31日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 B01D 53/34  
 F01N 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番  
 地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ  
 ー内

【氏名】 淡野 正信

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番  
 地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ  
 ー内

【氏名】 藤代 芳伸

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番  
 地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ  
 ー内

【氏名】 神崎 修三

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 8 番  
 地の 1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術連  
 携リサーチセンター ファインセラミックス技術研究組  
 合シナジーセラミックス研究所内

【氏名】 セルゲイ ブレディヒン

## 【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268 番  
地の 1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術連  
携リサーチセンター ファインセラミックス技術研究組  
合シナジーセラミックス研究所内

【氏名】 片山 真吾

## 【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268 番  
地の 1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術連  
携リサーチセンター ファインセラミックス技術研究組  
合シナジーセラミックス研究所内

【氏名】 平松 拓也

## 【特許出願人】

【持分】 070/100

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

## 【特許出願人】

【持分】 030/100

【識別番号】 595167889

【氏名又は名称】 ファインセラミックス技術研究組合

## 【代理人】

【識別番号】 100102004

【弁理士】

【氏名又は名称】 須藤 政彦

【電話番号】 03-5202-7423

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053327

【納付金額】 6,300円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【その他】 国等以外の全ての者の持分の割合 030/100 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成14年度、経済産業省、新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究「シナジーセラミックス」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 省エネルギー型電気化学反応システム及びその活性化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被処理物質の化学反応を行うための、1) 酸素イオン伝導体（イオン伝導相）、及びこれを挟んで相対するカソード（還元相）及びアノード（酸化相）、又は、2) 酸化及び／又は還元触媒、を基本単位として化学反応部を構成した化学反応システムにおいて、上記化学反応部に電流を通電若しくは電界を印加、又は還元若しくは減圧下で熱処理することにより、化学反応部に吸着し反応を阻害する酸素をイオン化して除去する能力を活性化したことを特徴とする、化学反応システム。

【請求項 2】 上記化学反応部として、酸素及び被処理物質の各々に対して選択性を有する還元相と、還元相に被処理物質を効率的に供給して処理するために必要なマイクロメートル以下の細孔を有する化学反応部を用いたことを特徴とする、請求項 1 記載の化学反応システム。

【請求項 3】 上記化学反応部として、イオン伝導体、電子伝導体、混合導電体のいずれかを組み合わせて構成される電子伝導相とイオン伝導相の接点に対して、通電、電界印加、又は還元若しくは減圧下で熱処理することにより、化学反応部の一部に被処理物質に対する酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入した化学反応部を用いたことを特徴とする化学反応システム。

【請求項 4】 上記微小反応領域として、電子伝導相とイオン伝導相の接点に、電子伝導相の金属相部、イオン伝導相の酸素欠乏部、及びそれらの接点周辺の微小空間部（空隙）、からなる界面を形成した化学反応部を用いたことを特徴とする、請求項 3 記載の化学反応システム。

【請求項 5】 上記化学反応部として、カソードに、上記酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入した化学反応部を用いたことを特徴とする、請求項 3 記載の化学反応システム。

【請求項 6】 上記化学反応部として、カソードの上部に酸化還元反応を司る作動電極層を有し、同層内に、上記酸化還元が行われる、ナノメートル～マイクロメートルの大きさの微小反応領域を導入した化学反応部を用いたことを特徴

とする、請求項 1 記載の化学反応システム。

【請求項 7】 上記被処理物質が、窒素酸化物であることを特徴とする、請求項 1 記載の化学反応システム。

【請求項 8】 上記化学反応が、窒素酸化物の還元分解であることを特徴とする、請求項 6 記載の化学反応システム。

【請求項 9】 請求項 1 から 8 のいずれかに記載の被処理物質の化学反応を行うための化学反応システムを使用する方法であって、上記化学反応システムにおいて、温度を 400～700℃に保ち、ないしは同温度域で昇温又は降温し、時間間隔において通電もしくは電界印加を行い、化学反応部を活性化することを特徴とする、化学反応システムの使用方法。

【請求項 10】 請求項 1 から 8 のいずれかに記載の被処理物質の化学反応を行うための化学反応システムを活性化する方法であって、上記化学反応システムにおいて、温度を 400～700℃に保ち、ないしは同温度域で昇温又は降温し、カソードとアノードの間に 1 分～3 時間の通電若しくは電界印加処理を行うことを特徴とする、化学反応システムの活性化方法。

【請求項 11】 通電電流 5 mA～1 A 又は印加電圧 0.5 V～2.5 V を加え、電気化学反応を生じさせる、請求項 10 記載の化学反応システムの活性化方法。

【請求項 12】 酸素分圧が 0%～21%（大気中）で通電若しくは電界処理を行う、請求項 10 記載の化学反応システムの活性化方法。

【請求項 13】 請求項 1 から 8 のいずれかに記載の被処理物質の化学反応を行うための化学反応システムを活性化する方法であって、上記化学反応システムにおいて、温度を 500℃以上に保ち、ないしは同温度域で昇温又は降温し、還元若しくは減圧下で熱処理を行うことを特徴とする、化学反応システムの活性化方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、省エネルギー型電気化学反応システム及びその活性化方法に関する

ものであり、更に詳しくは、例えば、酸素を含む燃焼排ガスから窒素酸化物を効率的に浄化する化学反応システム、その使用方法及びその活性化方法に関するものである。本発明は、例えば、排ガス中の窒素酸化物を電気化学反応システムで浄化する際に、酸素分子が表面に吸着して反応性が低下することに対し、少ない消費電力で上記化学反応システムを再活性化し、高効率に被処理物質の化学反応を行うことを可能とする、新しい化学反応システム、その使用方法及びその活性化方法を提供するものとして有用である。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

ガソリンエンジンから発生する窒素酸化物の浄化は、現在、三元系触媒による方法が主流となっている。しかし、燃費向上を可能とするリーンバーンエンジンやディーゼルエンジンにおいては、燃焼排ガス中に酸素が過剰に存在するため、三元系触媒表面への酸素の吸着による触媒活性の激減が問題となり、窒素酸化物を浄化することができない。

#### 【0003】

一方、酸素イオン伝導性を有する固体電解質膜を用いて、そこへ電流を流すことにより、排ガス中の酸素を触媒表面に吸着させることなく除去することも行われている。触媒反応器として提案されているものとして、電極に両面を挟まれた固体電解質に電圧を印加することにより、表面酸素を除去すると同時に窒素酸化物を酸素と窒素に分解するシステムが知られている。

#### 【0004】

しかしながら、上記方法では、燃焼排ガス中に過剰の酸素が存在する場合、共存している酸素と窒素酸化物の吸着分解反応サイトが同一の酸素欠陥よりなるため、酸素分子に対する窒素酸化物の吸着確率は、分子選択性及び共存分子数比から見て著しく低くなり、このため、窒素酸化物を分解するには多量の電流を流す必要があり、消費電力が増大するという問題点を有する。

#### 【0005】

このような状況の中で、本発明者らは、既に、化学反応器において、カソードの内部構造を、同層上部にナノメートルサイズの貫通孔を取り巻いて、電子伝導

体とイオン伝導体がナノメートルからミクロン以下のサイズで相互に密着したネットワーク状に分布する構造とすることで、被処理物質の化学反応を行う際に妨害ガスとなる過剰な酸素を低減させることが可能となり、それにより、少ない消費電力で高効率に被処理物質を処理できることを見出している（特願 2001-225034）。しかし、この方法では、共存酸素分子の除去のためには連続的に電流を供給する必要がある、消費電力の低減は不十分であるという問題があった。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、これらの諸問題を解決することを目標として鋭意研究を重ねた結果、化学反応部中のカソード上部に位置する作動電極層において、酸素の吸着と窒素酸化物の吸着－還元反応を同時に行うことで化学反応の効率化を可能とするための局所反応場を形成し、更に、一定量の酸素分子の吸着後に、化学反応システムに通電することで酸素分子をイオン化して除去して再活性化することが可能であることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明の課題は、上記問題点を解決することにより、燃焼排ガス中に過剰の酸素が存在する場合に、酸素分子と窒素酸化物分子に対する選択的吸着性を有する物質に対して、窒素酸化物を吸着しやすくすることにより、窒素酸化物の分解に必要な電流量を減らし、同時に、一定量の酸素の吸着後に通電処理することにより化学反応システムを再活性化して、更に、低消費電力により高効率に窒素酸化物を浄化できる化学反応システムを提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 被処理物質の化学反応を行うための、1) 酸素イオン伝導体（イオン伝導相）、及びこれを挟んで相対するカソード（還元相）及びアノード（酸化相）、又は、2) 酸化及び／又は還元触媒、を基本単位として化学反応部を構成した化学反応システムにおいて、上記化学反応部に電流を通電若しくは電界を印加、又は還元若しくは減圧下で熱処理することにより、化学反応部に吸着し反応を阻害



する酸素をイオン化して除去する能力を活性化したことを特徴とする、化学反応システム。

(2) 上記化学反応部として、酸素及び被処理物質の各々に対して選択性を有する還元相と、還元相に被処理物質を効率的に供給して処理するために必要なマイクロメートル以下の細孔を有する化学反応部を用いたことを特徴とする、前記(1)記載の化学反応システム。

(3) 上記化学反応部として、イオン伝導体、電子伝導体、混合導電体のいずれかを組み合わせて構成される電子伝導相とイオン伝導相の接点に対して、通電、電界印加、又は還元若しくは減圧下で熱処理することにより、化学反応部の一部に被処理物質に対する酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入した化学反応部を用いたことを特徴とする化学反応システム。

(4) 上記微小反応領域として、電子伝導相とイオン伝導相の接点に、電子伝導相の金属相部、イオン伝導相の酸素欠乏部、及びそれらの接点周辺の微小空間部(空隙)、からなる界面を形成した化学反応部を用いたことを特徴とする、前記(3)記載の化学反応システム。

(5) 上記化学反応部として、カソードに、上記酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入した化学反応部を用いたことを特徴とする、前記(3)記載の化学反応システム。

(6) 上記化学反応部として、カソードの上部に酸化還元反応を司る作動電極層を有し、同層内に、上記酸化還元が行われる、ナノメートル～マイクロメートルの大きさの微小反応領域を導入した化学反応部を用いたことを特徴とする、前記(1)記載の化学反応システム。

(7) 上記被処理物質が、窒素酸化物であることを特徴とする、前記(1)記載の化学反応システム。

(8) 上記化学反応が、窒素酸化物の還元分解であることを特徴とする、前記(6)記載の化学反応システム。

(9) 前記(1)から(8)のいずれかに記載の被処理物質の化学反応を行うための化学反応システムを使用する方法であって、上記化学反応システムにおいて、温度を400～700℃に保ち、ないしは同温度域で昇温又は降温し、時間間

隔において通電もしくは電界印加を行い、化学反応部を活性化することを特徴とする、化学反応システムの使用方法。

(10) 前記(1)から(8)のいずれかに記載の被処理物質の化学反応を行うための化学反応システムを活性化する方法であって、上記化学反応システムにおいて、温度を400～700℃に保ち、ないしは同温度域で昇温又は降温し、カソードとアノードの間に1分～3時間の通電若しくは電界印加処理を行うことを特徴とする、化学反応システムの活性化方法。

(11) 通電電流5mA～1A又は印加電圧0.5V～2.5Vを加え、電気化学反応を生じさせる、前記(10)記載の化学反応システムの活性化方法。

(12) 酸素分圧が0%～21%(大気中)で通電若しくは電界処理を行う、前記(10)記載の化学反応システムの活性化方法。

(13) 前記(1)から(8)のいずれかに記載の被処理物質の化学反応を行うための化学反応システムを活性化する方法であって、上記化学反応システムにおいて、温度を500℃以上に保ち、ないしは同温度域で昇温又は降温し、還元若しくは減圧下で熱処理を行うことを特徴とする、化学反応システムの活性化方法。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明は、被処理物質の化学反応を行うための化学反応システムに係るものであり、この化学反応システムは、前記被処理物質の前記化学反応を進行させる化学反応部と、好ましくは、酸素のイオン化を阻害するためのバリア層とから構成される。

#### 【0009】

被処理物質の化学反応を行う化学反応部は、好適には、被処理物質中に含まれる元素へ電子を供給してイオンを生成させる還元相と、還元相からのイオンを伝導するイオン伝導相と、このイオン伝導相を伝導したイオンから電子を放出させる酸化相とを備えているが、これらに限らず、これらと同等の機能を有する酸化及び／又は還元触媒、すなわち、酸化触媒、還元触媒、又は酸化還元触媒を基本

単位として構成することも適宜可能である。この場合、それらの構成成分は特に制限されない。

#### 【0010】

本発明において、好ましくは、被処理物質が、燃焼排ガス中の窒素酸化物であり、還元相において窒素酸化物を還元して酸素イオンを生成させ、イオン伝導相において酸素イオンを伝導させる。しかし、本発明における被処理物質は、窒素酸化物に限定されるものではない。本発明の化学反応器は、二酸化炭素を還元して一酸化炭素を生成すること、メタンから水素と一酸化炭素との混合ガスを生成すること、あるいは水から水素を生成すること、に適用することができる。

#### 【0011】

化学反応システムの形態としては、例えば、管状、平板状、ハニカム状等が例示されるが、特に、管状、ハニカム状のように、一対の開口を有する貫通孔を一つ又は複数有しており、各貫通孔中に化学反応部が位置していることが好ましい。

#### 【0012】

上記化学反応部において、還元相は、多孔質とし、反応の対象とする物質を選択的に吸着する物質からなることが好ましい。還元では、被処理物質中に含まれる元素へ電子を供給し、イオンを生成させ、生成したイオンをイオン伝導相へ伝達するために、導電性物質からなることが好ましい。また、還元相は、電子及びイオンの伝達を促進するために、電子伝導性とイオン伝導性の両特性を有する混合伝導性物質からなること、又は電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合物からなることがより好ましい。還元相は、これらの物質の少なくとも2相以上が積層した構造であってもよい。

#### 【0013】

還元相として用いられる導電性物質及びイオン導電性物質は、特に限定されるものではない。導電性物質としては、例えば、白金、パラジウム等の貴金属や、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、ランタンマンガンナイト、ランタンコバルタイト、ランタンクロマイト等の金属酸化物が用いられる。被処理物質を選択的に吸着するバリウム含有酸化物やセオライト等も還元相として用いられる。前記

物質の少なくとも1種類以上を、少なくとも1種類以上のイオン伝導性物質との混合質として用いることも好ましい。イオン伝導性物質としては、例えば、イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイト等が用いられる。還元相が前記物質を少なくとも二相以上積層した構造からなることも好ましい。より好ましくは、還元相は、白金等の貴金属からなる導電性物質相と酸化ニッケルとイットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアの混合物相の二相を積層した構造からなる。

#### 【0014】

イオン伝導相は、イオン伝導性を有する固体電解質からなり、好ましくは、酸素イオン導電性を有する固体電解質からなる。酸素イオン伝導性を有する固体電解質としては、例えば、イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイトが挙げられるが、特に限定されるものではない。好ましくは、高い導電性と強度を有し、長期安定性に優れたイットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアが用いられる。

#### 【0015】

酸化相は、イオン伝導相からのイオンから電子を放出させるため、導電性物質を含有する。電子及びイオンの伝達を促進するため、電子伝導性とイオン伝導性の両特性を有する混合伝導性物質からなること、又は、電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混合物からなることが好ましい。酸化相として用いられる導電性物質及びイオン伝導性物質は、特に限定されるものではない。導電性物質としては、例えば、白金、パラジウム等の貴金属や、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、ランタンマンガンナイト、ランタンコバルタイト、ランタンクロマイト等の金属酸化物が用いられる。イオン伝導性物質としては、例えば、イットリア又は酸化スカンジウムで安定化したジルコニアや酸化ガドリニウム又は酸化サマリウムで安定化したセリア、ランタンガレイトが用いられる。

#### 【0016】

バリア層は、酸素分子を表面吸着した際に、酸素イオンを生成するために必要

な電子の供給を防ぐことを目的とするものである。あるいは、酸素イオンが化学反応部内において、導電性酸化物（例えば、酸化ニッケル）の還元反応により生成した金属（例えば、金属ニッケル）が再酸化されることを防ぐ目的で設置され、化学反応部、特に還元層による供給電子が表面に到達することを抑止する材料及び構造を有する。このバリア層は、イオン伝導体又は混合導電体又は絶縁体であることが望ましく、混合導電体の場合は電子伝導性が大きいと電子伝導の抑止効果が低下するため、電子伝導性の割合が極力小さいことが望ましい。

#### 【0017】

本発明は、被処理物質の化学反応を行うための、酸素イオン伝導体（イオン伝導相）、及びこれを挟んで相対するカソード（還元相）及びアノード（酸化相）、又は、酸化及び／又は還元触媒を基本単位として化学反応部を構成した化学反応システムにおいて、例えば、上記化学反応部のカソードとアノードの間に電流を通電若しくは電界を印加、又は還元若しくは減圧下で熱処理することにより、化学反応部に吸着し反応を阻害する酸素をイオン化して除去する能力を活性化したことを特徴としている。本発明では、上記化学反応部として、イオン伝導体、電子伝導体、混合導電体のいずれかを組み合わせて構成される電子伝導相とイオン伝導相の接点に対して、通電、電界印加、又は還元若しくは減圧下で熱処理することにより、化学反応部の一部に被処理物質に対する酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入した化学反応部を用いたこと、また、上記化学反応部として、酸素及び被処理物質の各々に対して選択性を有する還元相と、還元相に被処理物質を効率的に供給して処理するために必要なマイクロメートル以下の細孔を有する化学反応部を用いたこと、また、上記微小反応領域として、電子伝導相とイオン伝導相の接点に、電子伝導相の金属相部、イオン伝導相の酸素欠乏部、及びそれらの接点周辺の微小空間部（空隙）、からなる界面を形成した化学反応部を用いたこと、また、上記化学反応部として、カソードに、上記酸化還元反応が行われる微小反応領域を導入した化学反応部を用いたこと、更に、上記化学反応部として、カソードの上部に酸化還元反応を司る作動電極層を有し、同層内に、上記酸化還元が行われる、ナノメートル～マイクロメートルの大きさの微小領域を導入した化学反応部を用いたこと、が好適な例としてあげられる。

## 【0018】

化学反応部中のカソード上部に位置する作動電極層は、本発明者らにより、先に見出された高効率での被処理物質の吸着分解（特願 2001-225034）に加え、酸素分子の吸着と被処理物質の吸着を、各々の反応に適した別々の物質により同時に行うことが可能な構造を有するものである。すなわち、酸化物の還元により生成もしくは当初から含まれる金属相（高反応性のためには、望ましくは超微粒子（10～100 nm 径）の態様）と、その近傍に存在するイオン伝導相の酸素欠乏部（デバイ長による計算からの推定値では 5 nm 程度の領域）とが、接しており、かつ接触部周辺に数～数 100 nm 程度の微小空間が共存することにより、導入された被処理ガス中の酸素分子が酸素欠乏部に、被処理物が金属相に各々選択的に吸着分解されることで、消費電力が著しく低減される。

## 【0019】

このような構造は、先に見出された構造の形成に必要な熱処理プロセス（ジルコニア-酸化ニッケル系で 1400～1450℃大気中での熱処理）に加え、化学反応システムへの通電処理又は還元雰囲気等での熱処理を行うことにより形成される。即ち、比較的容易に還元されやすい酸化物を用い、数 100℃以上の高温下で通電することで還元相を形成する。その過程で、酸化還元反応による結晶相の体積変化により、被処理ガスの導入に適したナノメートルからミクロンメートルサイズの空孔の生成、還元相の再結晶による超微粒子化、更には、酸化還元反応を通じたイオン伝導相の酸素欠乏部の形成等の、高効率反応に好ましい微細構造が形成される。図 2 に、上記方法で形成された、作動電極層の内部構造として望ましい局所構造の一例を示す。

## 【0020】

このような微細構造を構成する物質としては、イオン伝導相と電子伝導相の組合せ、混合伝導相同士又はこれとイオン伝導相、電子伝導相との組合せが可能である。被処理物を窒素酸化物とした場合、還元相としては、ニッケル等の金属相が高選択的吸着性を示すためより好ましい。

## 【0021】

化学反応システムを再活性化させるためには、従来技術として既に記述した還

還元剤の導入による方法以外に、炭素等が予め化学反応システムに一体化された構造を形成し、化学反応時に炭素が酸化することにより、酸化された金属相を還元する方法も提案されている (K. Miura et al., Chemical Engineering Science 56, 1623 (2001))。しかし、これらの方法では、還元剤を必要とし、還元剤がなくなると再活性化が不可能となるため、システムを長期にわたり使用し、又は連続使用するためには、電気的な再活性化手法が好ましい。

#### 【0022】

本発明では、化学反応システムが性能低下した際にのみ通電等を行うことで、化学反応部中の酸素欠乏部に吸着した酸素をイオン化してポンピングすることにより除去することが可能である。また、還元相の再賦活を同時に行うことも可能である。これにより、本発明では、従来の電気化学セル方式で必要とされた酸素ポンピングのための電流量に比べて電流量を著しく低減することが可能である。

#### 【0023】

本発明における酸素ポンピングによる再活性化は、化学反応システムが 400～700℃の状態、同システムに通電若しくは電圧印加又は還元雰囲気等で熱処理することで行われる。本発明では、上記化学反応システムにおいて、温度を 400～700℃に保ちないしは同温度域で昇温又は降温し、カソードとアノードの間に 1分～3時間の通電若しくは電界印加処理を行うことが好ましい。この場合、通電電流 5mA～1A又は印加電圧 0.5V～2.5Vを加え、電気化学反応を生じさせること、酸素分圧が 0%～21% (大気中) で通電若しくは電界処理を行うことが好ましい。処理温度はシステムを構成する材料及び構造により異なるが、例えば、固体電解質としてイットリア安定化ジルコニアを用いる場合は 560℃付近、セリア系の場合は 450℃付近が好ましい。また、本発明では、上記化学反応システムにおいて、温度を 500℃以上に保ちないしは同温度域で昇温又は降温し、還元性雰囲気若しくは減圧下で熱処理を行うことを特徴とする、化学反応システムの活性化方法が提供される。

#### 【0024】

処理温度及び構成材料の条件に加え、通電電流量、印加電圧、通電時間及び雰

囲気中の酸素分圧又は全圧力条件は可変である。例えば、固体電解質としてイットリア安定化ジルコニア、作動電極材料として酸化ニッケルとジルコニアを用いた場合には、100mA、2Vで1時間（酸素10%）の通電処理により、処理前と同等の窒素酸化物の分解性能を回復する。なお、酸素吸着による劣化の程度は、100時間の連続運転（通電なし）で約20%であり、上記通電処理により性能が繰り返し回復される。

#### 【0025】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を図面に従って説明する。図1は、本発明の一実施態様に係る化学反応システムの構成図である。被処理物であるガスの流れに対し、化学反応システム7を構成する化学反応部6には、2から5の順に、作動電極層、カソード（還元相）、イオン伝導相、及びアノード（酸化相）が上流側から位置し、バリア層1が、その上流側に位置する。すなわち、被処理ガスは、1から5の順に通過する。

以下、被処理物質として窒素酸化物を対象とした場合について具体的に説明する。

#### 【0026】

##### 実施例1

イオン伝導相4として、イットリアで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径20mm、厚さ0.5mmの円板状とした。還元相3は、白金及びジルコニアの混合層、作動電極層2は、酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合物からなる膜とした。白金膜は、イオン伝導相4の片面に面積約1.8cm<sup>2</sup>となるようにスクリーン印刷した後、1200℃で熱処理することにより形成した。酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合膜は、白金膜上に白金膜と同一面積となるようにスクリーン印刷した後、1450℃で熱処理することにより形成した。酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合比は、モル比で6:4とした。還元相を形成したイオン伝導相4の他方の面に面積約1.8cm<sup>2</sup>となるように白金膜をスクリーン印刷した後、1200℃で熱処理することにより形成し、酸化相5とした。バリア層1はイットリア安定化ジルコニア



を用い、スクリーン印刷と1400℃の熱処理により、約3ミクロンの膜厚で作動電極層2の上部に形成した。更に、カソード3とアノード5の間に1.2V-25mAの電流を通电しながら温度を650℃に上昇させ、1時間保った後で通电停止、徐冷した。

#### 【0027】

このようにして形成した本発明の化学反応システムによる窒素酸化物の処理方法を次に示す。被処理ガス中に化学反応システム7を配置し、還元相3と酸化相5に白金線をリード線として固定し、直流電源に接続、直流電圧を印加して電流を流した。評価は、通电時のシステム性能評価を600℃で行い、無通电時は反応温度350℃で行った。被処理ガスとして、一酸化窒素1000ppm、酸素2%、ヘリウムバランスのモデル燃焼排ガスを流量50ml/minで流した。化学反応システムへの流入前後における被処理ガス中の窒素酸化物濃度を化学発光式NO<sub>x</sub>計で測定し、窒素及び酸素濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。窒素酸化物の減少量から、窒素酸化物の浄化率を求め、浄化率が50%となるときの電流密度及び消費電力を測定した。

#### 【0028】

すなわち、測定開始時に化学反応器を反応温度600℃に加熱し、化学反応部に通电を行った。この時、電流量の増加と共に窒素酸化物の浄化率は向上し、電流密度31mA/cm<sup>2</sup>、消費電力61mW/cm<sup>2</sup>の時に窒素酸化物は約50%に減少した。

#### 【0029】

この化学反応システムに対して、更に、通电開始後1時間で通电を中止して、そのまま窒素酸化物の分解率の測定を継続したところ、通电停止直後に窒素酸化物の分解率が約10%低下したものの、その後は漸減傾向を示し、合計5日間（120時間）の連続測定でも5%以下の低下にとどまり、時間経過と共に浄化率の低減が認められた。この結果、合計120時間における窒素酸化物の浄化反応に必要な電力量を浄化率35%における計算値と比較すると、本発明により連続通电の場合に比べて少なくとも約84分の1以下に減少することが確認された。

## 【0030】

## 実施例 2

実施例 1 と同様の化学反応システム構成条件において、実用条件への適合性を検討するために、酸素量を 2 % から 10 % に増大させ、窒素酸化物の濃度を 1000 ppm から 500 ppm に減少させて窒素酸化物の除去性能を調べた。システムへの通電は、実施例 1 と同様の温度及び電力条件で 10 分間の通電を 3 回繰り返して行った。図 3 に示すように、窒素酸化物の分解率は、測定開始直後に 15 % 以上低減し、更に、測定開始後約 20 時間で窒素酸化物分解率 30 % を下回るレベルとなったが、その後は漸減して 100 時間を経過した付近からはほとんど平衡状態に達した。200 時間経過後に、同様の通電処理を再度行うことにより、第 1 回目とほぼ同様の時間経過による窒素酸化物分解率の変化を示した。

## 【0031】

## 実施例 3

実施例 1 と同様の化学反応システム構成条件において、システムの還元雰囲気処理による活性化を評価した。共存酸素量 2 %、システム作動温度 650 °C、窒素酸化物濃度 1000 ppm において、50 % 窒素酸化物分解時の所要電力が約 68 mW/ cm<sup>2</sup> の化学反応システムに対して、通電停止後 48 時間（窒素酸化物分解率約 38 % に低減）の時点で、温度を 800 °C に上昇させ、水素 5 % アルゴン 95 % の還元性ガスを 10 時間フローさせた後、窒素酸化物浄化性能を測定したところ、約 2 % の性能改善が認められた。

## 【0032】

## 【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、以下のような効果が奏される。

- (1) 被処理物質の化学反応を妨害する酸素が過剰に存在する場合においても、少ない消費電力で高効率に被処理物質を処理できる化学反応システムを提供できる。
- (2) 低消費電力により高効率に窒素酸化物を浄化できる。
- (3) 化学反応システムを再活性化できる。
- (4) 時間間隔において通電若しくは電界印加を行い、化学反応部を活性化し、

使用することが可能な、省エネルギー型電気化学反応システムを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施態様に係る化学反応システムの構成図である。

【図 2】

作動電極層の内部構造として望ましい局所構造の一例である。

【図 3】

通電処理による窒素酸化物の浄化性能の回復状態を示す図である。

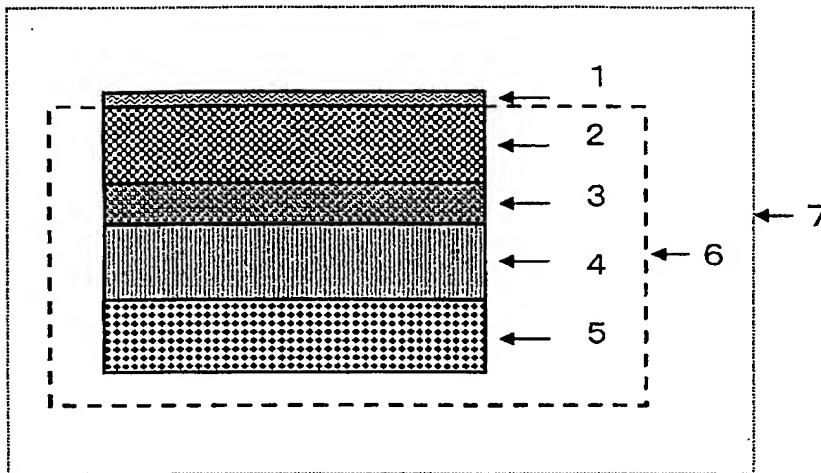
【符号の説明】

- 1 バリア層
- 2 作動電極層
- 3 カソード（還元相）
- 4 イオン伝導相
- 5 アノード（酸化相）
- 6 化学反応部
- 7 化学反応システム

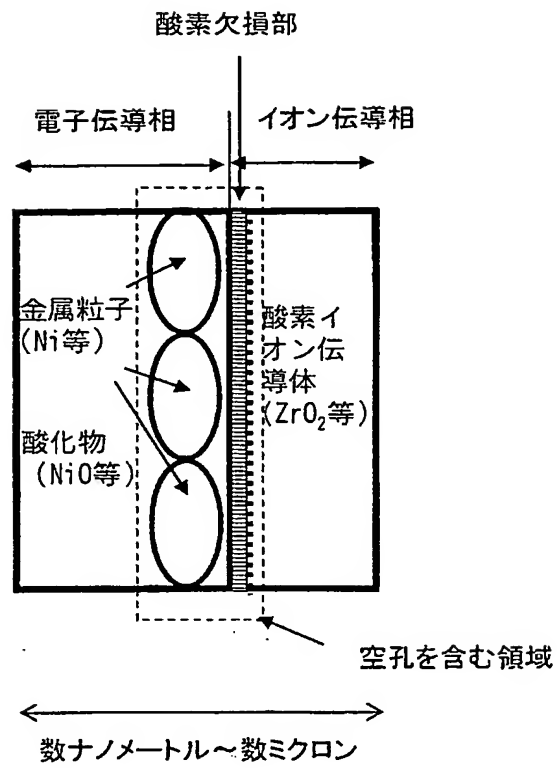
【書類名】

図面

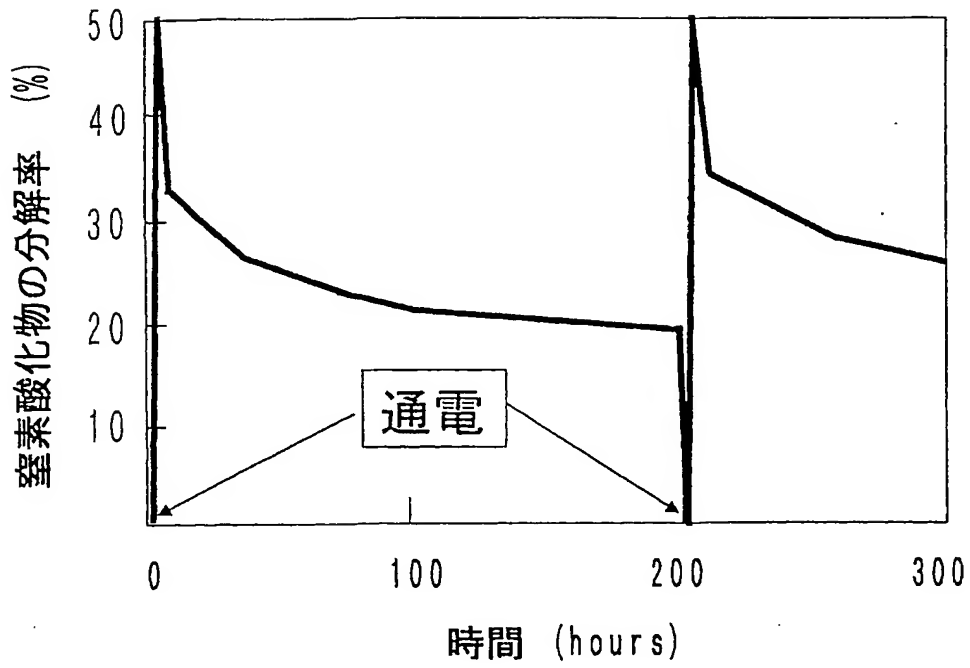
【図1】



【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃焼排ガス中に過剰の酸素が存在する場合に、少ない消費電力で高効率に窒素酸化物を浄化できる化学反応システム等を提供する。

【解決手段】 被処理物質の化学反応を行うための、酸素イオン伝導体（イオン伝導相）、及びこれを挟んで相対するカソード（還元相）及びアノード（酸化相）、又は、酸化及び／又は還元触媒を基本単位として化学反応部を構成した化学反応システムにおいて、上記化学反応部に電流を通電若しくは電界を印加、又は還元若しくは減圧下で熱処理することにより、化学反応部に吸着し反応を阻害する酸素をイオン化して除去する能力を活性化したことを特徴とする、化学反応システム、その使用方法及びその活性化方法。

【選択図】 なし

特願 2002-224126

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所



特願 2 0 0 2 - 2 2 4 1 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 5 1 6 7 8 8 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 5 年 1 1 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区虎ノ門3丁目7番10号

氏 名

ファインセラミックス技術研究組合

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**